

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-122298

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

H01M 10/44

(21)Application number : 05-263696

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1993

(72)Inventor : YASUNAMI SHOICHIRO

(54) METHOD FOR ELECTRICALLY CHARGING/DISCHARGING NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve battery voltage, electric discharging capacity, and electric discharging cycle lifetime by carrying out electric discharging down to 0.5-1.5V which is smaller than an electric charging completion voltage, followed by electric charging, in an electric charging/discharging cycle.

CONSTITUTION: Two or more kinds of transition metal compounds are mixed at predetermined ratios, thus synthesizing transition metal oxide before insertion of a lithium ion. Otherwise, one or two or more kinds of transition metal compounds are mixed with a lithium compound at a molar ratio of 3:1 or less, thereby synthesizing transition metal oxide. The transition metal includes at least one kind of Ti, V, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Nb and Mo. One kind of the above transition materials is used as a negative electrode active material, where an electric charging completion voltage is set to 3.5-4V. Electric charging is carried out after electric discharging up to 0.5-1.5V in an electric charging/discharging cycle. Such transition metal oxide that the basic structure of crystal of a precursor is changed is used, and thereafter, the basic structure is not changed. An X-ray diffraction pattern is changed by insertion of a lithium ion, and then, it cannot be changed with repeated electric charging/discharging.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-122298

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40
4/58
10/44

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願平5-263696

(22) 出願日 平成5年(1993)10月21日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安波 昭一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池の充電方法

(57) 【要約】

【目的】大きな放電容量、高い放電作動電圧、良好な充放電サイクル特性をもつ非水二次電池および充電方法を提供する。

【構成】負極活性物質が、 $LixMO_j$ (但し、Mは、T i、V、M n、C o、F e、N i、N b及びM oから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17~1.25の範囲にあり、そしてjは1.6~4.1の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、該正極活性物質が、 Li_yNO_z (但し、Nは少なくとも一種の遷移金属を表しかつその遷移金属の少なくとも一種がC o、M n、N i、V及びF eから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、yは0.2~1.2の範囲にあり、zは1.4~3の範囲にある) で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、充電終止電圧を3.5~4.7Vに設定した非水二次電池で、充放電サイクルにおいて、0.5~1.5Vまで放電した後に充電を行う方法を取り入れた非水二次電池

【0003】一方、リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外の負極活性物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる TiS_2 、 LiTiS_2 (米国特許第3,983,476号)、リチル構造の WO_2 (米国特許第4,198,476号)、 $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{Fe}_2)_y\text{O}_4$ などのスピネル化合物 (特開昭58-220362号公報)、電気化学的に合成された Fe_2O_3 のリチウム化合物 (米国特許第4,464,447号)、 Fe_2O_3 のリチウム化合物 (特開平3-112070号公報)、 Nb_2O_5 (特公昭62-59412号公報、特開平2-82447号公報)、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 Cr_2O_3 、 Co_2O_3 及び Co_3O_4 (特開平3-291862号公報) が知られている。

【0004】また、金属カルコゲナイドである正極物質と負極物質との組合せとして、 TiS_2 と $LiTiS_2$ （米国特許第983,476号）、化学的に合成された $Li_{1.0}V_2O_5$ と $LiMn_{1-s}MesO_2$ （ $0.1 < s < 1$, $Me =$ 遷移金属；特開昭63-210028号公報）、化学的に合成された $Li_{1.0}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Fe_sO_2$ （ $s = 0.05 \sim 0.3$ ；特開昭63-211564号公報）、化学的に合成された $Li_{1.0}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Ni_sO_2$ （ $s = 0.5 \sim 0.9$ ；特開平1-294364号公報）、 V_2O_5 と Nb_2O_5 とリチウム金属（特開平2-82447号公報）、 V_2O_5 や TiS_2 と電気化学的に合成された $Li_xFe_2O_4$ （米国特許第4,464,447号；ジャーナル・オブ・パワー・ソースズ、8巻、289頁、1982年）、正極物質と負極物質に $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0 \leq x < 1$ ；特開平1-120765号公報；明細書中では、実施例から正極物質と負極物質は同一化合物と記載されている。）、 $LiCoO_2$ あるいは $LiMn_2O_4$ と酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 あるいは Co_3O_4 （特開平3-291862号公報）などが知られている。

【0005】これらの中で、負極物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いた非水二次電池は、上記の高い安全性、高い放電容量、高い電池電圧（3V級）を発揮する負極物質として有望であるが、サイクル特性に劣るとい実用化するにはあつての極めて大きな問題点を有しており、サイクル特性の改良が強く望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い電池電圧、高放電容量（高エネルギー密度）、長い充放電サイクル寿命を有する非水二次電池、およびその充放電方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、負極物質が、 Li_xMO_j （但し、 M は、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni 、 Nb 及び Mo から選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、 x は0.17～11.25の範囲にあり、そして j は1.6～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、正極物質が、 Li_yNO_x （但し、 N は少なくとも一種の遷移金属を表わし、かつその遷移金属の少なくとも一種が Co 、 Mn 、 Ni 、 V 及び Fe から選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、 y は0.2～1.2の範囲にあり、 z は1.4～3.3の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、充電終止電圧を3.5～4.7Vに設定した非水二次電池で、充放電サイクルにおいて0.5～1.5Vまで放電した後に充電を行うことによって達成される。

【0008】本発明という遷移金属とは、元素番号が21のScから元素番号30のZnと元素番号39のYから元素番号48のCdと元素番号57のLaから元素番号80のHgまでを含む。

【0009】本発明の非水二次電池は、正極物質、負極物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成を有する。上記負極物質は、リチウムを含有しているも良い遷移金属酸化物であるが、または、その遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入することにより得られるものであるが、好ましくはリチウム含有の遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入（好ましくは電気化学的に挿入）して得られたものである。

【0010】本発明で用いられるリチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物（以後は負極物質前駆体という）は、二種以上の遷移金属化合物を所望の割合で混合して合成、あるいはリチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物を、リチウム化合物/総遷移金属化合物のモル比が3.1以下になるように混合して合成することが好ましい。但し、遷移金属とは、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Nb 及び Mo を少なくとも一種含む該遷移金属である。さらに上記負極物質前駆体は、リチウム化合物と遷移金属化合物を、リチウム化合物/総遷移金属化合物のモル比が0.2～3.1になるように混合して合成することが好ましい。ここで遷移金属とは、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni 及び Fe を少なくとも一種含む該遷移金属である。

【0011】本発明の負極物質前駆体である遷移金属酸化物の少なくとも1種は、 Li_pMO_j （但し、 M は、少なくとも一種の遷移金属を表わし且つその遷移金属の少なくとも一種が Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Nb 及び Mo から選ばれるものであり、 p は0～3.1の範囲にあり、そして j は1.6～4.1の範囲にある）で表される。

【0012】上記負極物質前駆体は、さらに、 $Li_pM_1q_1M_2q_2 \cdots MnqnO_j$ （但し、 $M_1M_2 \cdots Mn$ のそれぞれは、該遷移金属を表わし、その少なくとも一つは Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni または Fe を表わし、そして、 p は0～3.1の範囲にあり、 $q_1+q_2+\cdots+qn=1$ であり、 n は1～10の範囲にあり、そして j は1.6～4.1の範囲にある）であることが好ましい。さらに、上式において、 p は0.2～3.1の範囲にあり、 n は1～4の範囲にあり、そして j は1.8～4.1の範囲にあることがさらに好ましい。特に、上式において、 p は0.2～3.1の範囲にあり、 n は1～3の範囲にあり、そして j は1.8～4.1の範囲にあることが好ましい。

【0013】本発明の負極物質前駆体は、上記のように原子価が5+～6+が安定に存在する遷移金属（例、 V 、 Cr 、 Nb 、 Mo ）を少なくとも1種以上含んでいることが高い放電容量を得る上で有利である。

【0014】上記Vを含む負極活物質前駆体としては、 $Lip M_1 q_1 M_2 q_2 \cdots Mnq_n Xq O_j$ (但し、Mは遷移金属であり、XはV、Cr、Nb、Moであり、 p は0～3.1の範囲にあり、 $q_1 + q_2 + \cdots + q_n + q_v = 1$ であり、 n は1～9の範囲にあり、そして j は1.3～4.1の範囲にある)であることが好ましい。また、高い放電容量を得る上からこれら負極活物質前駆体として、少なくともVを含んでいることが特に好ましい。また上記Vを含む負極活物質前駆体は、 $Lip Mq_1 Mq_2 V_{1-(q_1+q_2)} O_j$ (但し、Mは遷移金属であり、 p は0.2～3.1の範囲にあり、 $q_1 + q_2$ は0～0.7の範囲にあり、そして j は1.3～4.1の範囲にある)であることがさらに好ましい。さらに上記Vを含む負極活物質前駆体は、 $Lip Co q Vi-q O_j$ 、 $Lip Ni q Vi-q O_j$ (但し、 p は0.3～2.2の範囲にあり、 q は0.02～0.7の範囲にあり、そして j は1.5～2.5の範囲にある)であることが最も好ましい。

【0015】本発明で特に好ましい負極活物質前駆体の例として、 $Lip CoVO_4$ や $Lip NiVO_4$ (ここで p は0.3～2.2の範囲にある)をあげることができる。ここで、上記の p 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。また、負極活物質は、同前駆体組成式にリチウムの含量が増えたものである。本発明で示す一般式(例、 $Lip MO_j$)では、遷移金属Mの合計を1としているので、遷移金属が複数の場合や結晶学的な組成式では整数倍させてもよい。

【0016】本発明で最も好ましい負極活物質前駆体の具体例を以下に上げるが、これらの化合物に限定されるものではない。例えば、 $LiVO_{3.1}$ 、 $LiTiO_{2.3}$ 、 $CoVO_{3.7}$ 、 $LiCoVO_4$ 、 $LiCoO_{0.5}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $LiNiVO_{4.0}$ 、 $Li_{0.75}Ni_{0.5}V_{0.5}O_{2.4}$ 、 $LiTi_{0.5}V_{0.5}O_{2.9}$ 、 $LiMn_{0.5}V_{0.5}O_{2.5}$ 、 $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}O_{2.1}$ 、 $LiCo_{0.25}V_{0.75}O_{2.8}$ 、 $LiNi_{0.25}V_{0.75}O_{2.8}$ 、 $LiNi_{0.05}V_{0.95}O_{3.1}$ 、 $LiFe_{0.05}V_{0.95}O_{3.1}$ 、 $LiMn_{0.05}V_{0.95}O_{3.0}$ 、 $LiCa_{0.05}V_{0.95}O_{3.2}$ 、 $LiCo_{0.75}V_{0.25}O_{1.5}$ 、 $LiMn_{0.25}Ti_{0.5}V_{0.25}O_{2.6}$ 、 $LiCr_{0.05}V_{0.95}O_{3.2}$ 、 $LiNb_{0.05}V_{0.95}O_{3.1}$ 、 $LiMo_{0.05}V_{0.95}O_{3.0}$ 、 $Li_{0.8}Na_{0.2}Co_{0.5}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $Li_{0.95}Rb_{0.05}Ni_{0.5}V_{0.5}O_{2.2}$ 、 $Li_{0.9}K_{0.2}Co_{0.5}V_{0.5}O_{2.2}$ 、 $Li_{0.85}Ba_{0.15}Ni_{0.5}V_{0.5}O_{2.2}$ 、 $Li_{0.8}Na_{0.2}Al_{0.1}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $LiCo_{0.45}Ga_{0.05}V_{0.5}O_{2.2}$ 、 $Li_{0.9}Ni_{0.2}In_{0.3}V_{0.5}O_{2.3}$ 、 $Li_{1.05}Co_{0.4}Ti_{0.1}V_{0.5}O_{2.3}$ 、 $Li_{1.03}Ge_{0.5}V_{0.5}O_{2.3}$ 、 $Li_{0.98}Co_{0.25}Pb_{0.25}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $LiCo_{0.5}Bi_{0.05}V_{0.45}O_{2.1}$ 、 $Li_{0.98}Ni_{0.25}Zr_{0.25}V_{0.5}O_{2.2}$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.3}Ag_{0.05}V_{0.45}O$

2.1 、 $LiCo_{0.4}Zr_{0.1}V_{0.5}O_{2.0}$ 、 $Li_{1.01}Co_{0.4}La_{0.1}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $LiNi_{0.2}Cd_{0.3}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $LiCo_{0.25}Ce_{0.25}V_{0.5}O_{2.2}$ 、 $Li_{1.03}Co_{0.2}Sm_{0.3}V_{0.5}O_{2.1}$ 、 $Li_{0.85}Na_{0.15}Co_{0.4}Ge_{0.2}V_{0.4}O_{2.1}$ を挙げることができる。なお、酸素数は焼成前の化合物の重量と焼成後の重量から求めた値である。そのため、酸素数は測定法の精度から上記値の10～10%の誤差を加味する必要がある。

【0017】本発明の負極活物質は、上記負極活物質前駆体にリチウムイオンを挿入したものである。従って、上記負極活物質前駆体のリチウムを含有しても良い遷移金属化合物の Lip が Lix となったものである。即ち、 x は一般に0.17～1.25の範囲(リチウムイオン挿入によりリチウムの増加分 $x-p$ は一般に0.17～8.15の範囲)にある。例えば、上記好ましい負極活物質前駆体の $Lip MO_j$ にリチウムイオンを挿入することにより得られる本発明に用いられる負極活物質は、 $Lix MO_j$ (但し、 M は少なくとも一種の遷移金属を表わし且つ遷移金属の少なくとも一種がTi、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれるものであり、 p は0～3.1の範囲にあり、 x は0.17～1.25の範囲にあり、そして j は1.6～4.1の範囲にある)で表わされるリチウム含有遷移金属化合物の少なくとも一種からなるものである。 x は0.26～1.2の範囲が好ましく、更に x は0.34～9.3の範囲が好ましい。更に、好ましい負極活物質は、 $Lix Mq Vi-q O_j$ (但し、 M は遷移金属を表わし、 p は0～3.1の範囲にあり、 x は0.17～8.15の範囲にあり、 q は0～0.7の範囲にあり、そして j は1.3～4.1の範囲にある)で表わされる遷移金属化合物の少なくとも一種からなるものである。 x は上記範囲が好ましい。

【0018】本発明の負極活物質は、遷移金属化合物および/またはリチウム含有遷移金属化合物の負極活物質前駆体にリチウムイオンを、次のように挿入することにより得ることが好ましい。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法が好ましい。本発明では、負極活物質前駆体である遷移金属化合物に電気化学的にリチウムイオンを挿入することが特に好ましい。なかでも、負極活物質前駆体としてリチウム含有遷移金属化合物を用いて、これに電気化学的にリチウムイオンを挿入することが最も好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的のリチウム含有遷移金属化合物(本発明で言う負極活物質前駆体のこと)、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系(例えば開放系(電解)または密閉系(電池))を放電することにより得ることができる。さらに、正極活物質

としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として正極活物質と異なる組成式を持つ負極活物質前駆体、及びリチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を充電することにより得る方法が好ましい。

【0019】リチウムイオンの挿入量は、特に限定されないが、負極活物質前駆体1g当り27~1340mAh（1~50mol相当）が好ましい。特に、40~1070mAh（1.5~40mol相当）が好ましい。そして、54~938mAh（2~35mol相当）が最も好ましい。上記正極活物質と負極活物質の使用比率は、特に限定されないが、それぞれ有効当量が等しくなる様に設定することが好ましい（有効当量とは、サイクル性を実質的に維持できる当量のことである）。その際、正極活物質あるいは負極活物質のどちらかを多くすることも好ましい。

【0020】本発明では、負極活物質としてその前駆体の結晶の基本構造が変化したリチウム含有遷移金属酸化物を用い、その変化した後の基本構造が充放電により変化しないことが好ましい。すなわち、本発明の負極活物質前駆体のX線回折パターンは、リチウムイオンの挿入により変化した、その後は、充放電を繰り返しても実質的には変化しないことが好ましい。

【0021】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物で良いが、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウムを含有するTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo及び/又はWを含む酸化物をあげることができる。正極活物質と負極活物質とは異なる組成式をもつことが好ましい。

【0022】本発明の正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物とを、リチウム化合物/総遷移金属化合物のモル比が0.3~2.2となるように混合して合成されることが好ましい（但し、遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも一種）。さらに、遷移金属としては、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0023】本発明の正極活物質である上記リチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_yMNO_z （ここでMはCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種を含む遷移金属、 y は0.3~1.2の範囲にある。そして z は1.4~3の範囲にある）と表わされる。

【0024】本発明の好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_z 、 Li_yNiO_z 、 $\text{Li}_y\text{CoAl}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CoB}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CoB}_{1-1-y}\text{Fe}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{Ni}_{2-z}\text{O}_4$ 、

$\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{V}_{2-z}\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_4$ 、そして $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ と MnO_2 との混合物、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物、及び $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物（但し、 y は0.5~1.2の範囲にあり、 a は0.1~0.9の範囲にあり、 b は0.8~0.98の範囲にあり、 c は1.6~1.96の範囲にあり、そして z は2.01~5の範囲にある）を挙げることができる。

【0025】本発明の更に好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_z 、 Li_yNiO_z 、 $\text{Li}_y\text{CoAl}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CoB}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CoB}_{1-1-y}\text{Fe}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{Ni}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{V}_{2-z}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_{2-z}\text{O}_4$ （但し、 y は0.7~1.04の範囲にあり、 a は0.1~0.9の範囲にあり、 b は0.8~0.98の範囲にあり、 c は1.6~1.96の範囲にあり、そして z は2.01~2.3の範囲にある）を挙げることができる。

【0026】本発明の最も好ましい上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_yCoO_z 、 Li_yNiO_z 、 $\text{Li}_y\text{CoAl}_{1-1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{CoB}_{1-1-y}\text{O}_z$ （但し、 y は0.7~1.1の範囲にあり、 a は0.1~0.9の範囲にあり、 b は0.9~0.98の範囲にあり、そして z は2.01~2.3の範囲にある）を挙げることができる。さらに、 y は0.7~1.04の範囲にあり、 a は0.1~0.9の範囲にあり、 b は0.9~0.98の範囲にあり、そして z は2.02~2.3の範囲にあることが好ましい。ここで、上記の y 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0027】本発明に用いられる特に好ましい化合物例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 を挙げることができる。本発明で用いられる正極活物質の酸化物は結晶性でも非晶質でも良いが、結晶性化合物のほうが好ましい。

【0028】本発明において上記「正極活物質と負極活物質の組成式が異なる」とは、

1. 金属元素の組み合わせが異なる、また
2. 正極活物質 $\text{Li}_y\text{CoB}_{1-1-y}\text{O}_z$ と負極活物質 $\text{Li}_x\text{CoqV}_{1-q}\text{O}_j$ の例では、 y と x 、 b と q および z と j の値が同時に等しくないことを意味している。特に、 b と q 、 z と j が同時に等しくない、ことを意味している。

本発明で用いる正極活物質と負極活物質はそれぞれの標準酸化還元電位が異なる化合物を組み合わせることが好ましい。

【0029】本発明の正極活物質は、遷移金属酸化物に

化学的にリチウムイオンを挿入する方法、遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法やリチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成することにより合成することができる。

【0030】本発明の正極活性物質の合成に際し、遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。本発明で使用する正極活性物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成により合成することが特に好ましい。

【0031】また、本発明の負極活性物質またはその前駆体の焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に300～1500℃が好ましい。また、2段階以上の段階的な昇温・降温のパターンで合成してもよい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活性物質は空気中あるいは酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）が好ましい。負極活性物質またはその前駆体では空気中、酸素の割合が少ないガス中（例えば、約10%以下）である。酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）あるいは不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス）中のいずれでも好ましく焼成することができる。また、本発明で用いられる負極活性物質またはその前駆体は、出発原料を同時に混合後、焼成して合成してもよいし、2段階以上の段階的に混合・焼成することによって合成してもよい。たとえば、負極活性物質前駆体としてLiCoVO₄を合成する場合、原料化合物であるLi化合物、Co化合物、V化合物をともに混合して1段階で焼成してもよいし、Co化合物とV化合物からCoV₂O₇を焼成により合成後、Li化合物と混合してから焼成して得ることもできる。

【0032】本発明の非水二次電池に用いられる正極活性物質と負極活性物質の比率は組み合わせられる活性物質の種類によって任意に設定することができる。

【0033】本発明の非水二次電池は、充放電サイクル中に電池電圧0.5～1.5Vまで放電されるが、この方法としては次に示す2つの方法を挙げることができる。

(1) 使用する放電終止電圧の範囲を1.5V以上、3.0V以下に設定し、充電前に0.5～1.5Vまで一旦放電した後、次サイクルの放電を行う方法。この場合、充放電サイクル中に毎回この電圧まで放電してもよいし、何回かサイクルを繰り返した後、0.5～1.5Vまで放電してもよい。後者の場合はサイクルに伴う電池容量低下を考慮して、サイクル20回以内に1回程度は0.5～1.5Vまで放電する操作を組み入れることが好ましい。

(2) 使用する放電終止電圧の範囲を0.5V以上、

1.5V未満に設定する方法。上記の0.5～1.5Vまでの放電においては、0.7～1.5Vまでの放電が好ましく、0.8～1.4Vまでの放電が特に好ましい。放電終止電圧が0.5Vよりも低い場合は集電体等の溶解の恐れがあり、また1.5Vよりも高い場合はサイクル性の悪化を引き起こし、ともに好ましくない。

【0034】充電終止電圧としては、3V級の電池電圧を発揮するよう3.5～4.7Vの範囲が好ましく、3.7～4.5Vがさらに好ましく、3.8～4.4Vが特に好ましい。3.5Vよりも低い場合は電池電圧が低くなり、また4.7Vよりも高い場合は正極活性物質や電解液の分解の恐れがあり、ともに好ましくない。

【0035】本発明の負極活性物質またはその前駆体や正極活性物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することが好ましい。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、1価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩が用いられる。

【0036】本発明で使うことができる好ましいリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、燐酸リチウム、四酸化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、硫酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化磷酸リチウム、非化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムを挙げることができる。

【0037】本発明で使うことができる好ましい遷移金属化合物としては、TiO₂、チタン酸リチウム、アセチルアセトナトチタン、四塩化チタン、四沃化チタン、硫酸チタンアンモニウム、VOd（d=2～2.5）、2.5の化合物は五酸化バナジウム、VOdのリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジウム酸アンモニウム、オルトバナジウム酸アンモニウム、ピロバナジウム酸アンモニウム、オキシ硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、クロム酸リチウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸コバルト、クロムアセチルアセトナト、MnO₂、Mn₂O₃、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、亜硫酸マンガン、燐酸マンガン、ほう酸マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、硫酸マンガン、クエン酸マンガン、乳酸マンガン、酒石酸マンガン、ステアリン酸マンガン、非化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、沃化マンガン、マンガンアセチルアセトナト、酸化鉄（2、3価）、四三酸化鉄、水酸化鉄（2、3価）、塩化鉄

(2、3価)、臭化鉄(2、3価)、沃化鉄(2、3価)、硫酸鉄(2、3価)、硫酸鉄アンモニウム(2、3価)、硝酸鉄(2、3価)磷酸鉄(2、3価)、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、

【0038】 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩(塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素)、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、磷酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブリチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMoO_4 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド蔞酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_2 、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト蔞酸アンモニウムを挙げることができる。

【0039】本発明で使用することができる特に好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、蔞酸チタールアンモニウム、 VOd ($d=2\sim 5$)、 VOd のリチウム化合物、メタバナジウム酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、酢酸銅、クエン酸銅、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMoO_4 、 WO_2 、 WO_3 を挙げることができる。

【0040】本発明で使用することができる特に好ましいリチウム化合物と遷移金属化合物の組合せとして、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムと VOd ($d=2\sim 5$)、 VOd のリチウム化合物、メタバナジウム酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMoO_4 、 WO_3 を挙げることができる。

【0041】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 Ca^{2+} のようにイオン伝導性を高める化合物、(例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム、クエン酸カルシウム、磷酸カルシウム)あるいは、P、B、Siを含むような非晶質形成剤(例えば、 P_2O_5 、 Li_3PO_4 、 H_3BO_3 、 SiO_2 など)と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはS、N、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含む化合物(例えば、それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など)と混合して焼成しても良い。なかも、炭酸カルシウムあるいは P_2O_5 と混合して焼成することが好ましい。添加量は特に限定されないが、0.2～10モル%が好ましい。

【0042】本発明で用いる正極活性物質や負極活性物質またはその前駆体の平均粒子サイズは特に限定されないが、平均粒径(累積分布50%粒径)として0.03～50 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、公知の粉砕機や分級機を使用することができる。例えば、丸鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などを挙げることができる。

【0043】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出することができる。

【0044】上記のようにして得られる、本発明で用いられる正極活性物質や負極活性物質はいずれも充放電により、リチウムイオンを吸蔵・放出し、遷移金属の価数が変化する化合物と考えられる。従って、本発明の負極活性物質は、リチウム金属やリチウム合金などの金属負極活性物質のように充放電によりリチウムの析出、溶解する方式とは根本的に異なる概念の負極活性物質である。また、

同様に、炭素質化合物と比較しても、炭素は明確に価数を変える化合物ではなく、また、高い導電性を有して、充電時にリチウム金属を析出し易い化合物である。従って、本発明の負極物質は、リチウム金属や炭素質材料とは根本的に異なる概念の負極物質である。

【0045】本発明の負極物質と共に使用できる材料としては、リチウム金属、リチウム合金（A1、A1-Mn（米国特許第4,820,599号）、A1-Mg（特開昭57-98977号公報）、A1-Sn（特開昭63-67422号公報）、A1-In、A1-Cd（特開平1-144573号公報）などやリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物（例えば、特開昭58-209864号公報、特開昭61-214417号公報、特開昭62-88269号公報、特開昭62-216170号公報、特開昭63-13282号公報、特開昭63-24555号公報、特開昭63-121247号公報、特開昭63-121257号公報、特開昭63-155568号公報、特開昭63-276873号公報、特開昭63-314821号公報、特開平1-204361号公報、特開平1-221859号公報、特開平1-274360号公報など）があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムイオンを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0046】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148554号公報）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1〜50重量%が好ましく、特に2〜30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2〜15重量%が特に好ましい。

【0047】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ非化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジ

エン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1〜50重量%が好ましく、特に2〜30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。

【0048】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルメノグライム、リン酸トリエステル（特開昭60-23973号公報）、トリメトキシメタン（特開昭61-4170号公報）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報）、スルホラン（特開昭62-31959号公報）、3-メチル-2-オキサソリジノン（特開昭62-44961号公報）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32872号公報）、エチルエーテル（特開昭63-62166号公報）、1,3-プロパンサルタン（特開昭63-102173号公報）などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ （特開昭57-74974号公報）、（1,2-ジメトキシエタン） $_2\text{ClO}_4^-$ （特開昭57-74977号公報）、低級脂肪族カルボン酸イオン（特開昭60-41773号公報）、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247265号公報）、クロロポラン化合物のアニオン（特開昭61-165957号公報）、四フェニルホウ酸イオン（特開昭61-214376号公報）を挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジ

【0052】セパレーターとしては、大きなイオン透過

【0054】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる（特開昭48-36, 632）。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる（特開昭59-13

4567号公報)。

【0055】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭4-36633号公報)、電解液(特開昭57-124870号公報)を含ませる方法が知られている。

【0056】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163779号公報)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163780号公報)、導電性高分子(特開昭58-163188号公報、同59-14274号公報)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97561号公報)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111276公報)、あるいはLiCl(特開昭58-142771公報)などにより処理することが挙げられる。

【0057】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化するとも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラステ、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ mのものが用いられる。

【0058】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンドラ、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンドラ、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバーシブル法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液性、乾燥性に合せて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができ

る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μ mが特に好ましい。

【0059】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低圧風を単独あるいは組み合わせて用いることができる。温度は80~350 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100~250 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましい。含水量は、電池全体で200ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm 2 が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200 $^{\circ}$ Cが好ましい。

【0060】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかには電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に空気を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備しても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0061】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0062】実施例1

下記の原料と焼成条件により本発明のリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質(a)~(c)を合成した。

(a) Li_2CO_3 、 CoO 及び V_2O_5 を混合し、空气中、750 $^{\circ}$ Cで18時間焼成した。

(b) CoO 及び V_2O_5 を混合し、空气中、800 $^{\circ}$ Cで12時間焼成後、さらにこの焼成物に Li_2CO_3 及び V_2O_5 を加え混合した後650 $^{\circ}$ Cで10時間空气中で焼成した。

19

(c) Li_2CO_3 、 NH_4VO_3 及び $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を混合し、空气中 800°C で 6 時間焼成した。

【0063】上記負極活物質 8 重量部、導電剤としてアセチレンブラック 3 重量部とグラファイト 6 重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてスチレン・ブタジエン共重合体（重量比 = 1/1）を 4 重量部及びカルボキシメチルセルロース 1 重量部を加え、水を媒体として混練してスラリーを得た。該スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、ドクターブレードコーターを使って塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の負極シート（3）を作成した。負極シートの圧縮成形後の厚さは $124\mu\text{m}$ であった。

【0064】正極活物質として LiCoO_2 を 87 重量部、導電剤としてグラファイト 9 重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン 3 重量部とポリアクリル酸ナトリウム 1 重量部を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（支持体）集電体の両面に塗布した。該塗布物を乾燥後、カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の正極シート（5）（ $220\mu\text{m}$ ）を作成した。上記負極シート（3）及び正極シート（5）のそれぞれの端部にリード板をスポット溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空气中で 200°C で 2 時間熱処理した。さらに、熱処理済の正極シート（5）、微多孔性ポリブ

20

ロビレンフィルム製セパレーター（セルガード 2400）（4）、熱処理済の負極シート（3）及びセパレーター（4）の順で積層し、これを渦巻き状に巻回した。

【0065】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（2）に収納した。さらに、電解液として 1mol/l リットル・ LiPF_6 （エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの等容量混合液）を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋（8）をガasket（1）を介してかきめて円筒型電池を作成した。なお、正極端子（8）は正極シート（5）と、電池缶（2）は負極シート（3）と予めリード端子により接続した。図 1 に円筒型電池の断面を示した。なお、7 は安全弁である。

【0066】作成した電池について、充電終止電圧 $3.9 \sim 4.3\text{V}$ 、放電終止電圧 1.8V にて、電流密度 2mA/cm^2 で充放電サイクル試験を行った。放電容量が初期の 60% になるまでのサイクル数を充放電サイクル寿命とした。本発明の実施例 1 では充電前に一旦 $0.5 \sim 1.5\text{V}$ まで放電した後に充電を行った。比較例では充電前の放電は行わないか、または 0.5V よりも低いか 1.5V よりも高い放電終止電圧設定とした。結果を表 1 に示した。

【0067】

【表 1】

30

40

50

表 1

No.		負 極 活物質	充電終止 電 圧	充電前の放 電終止電圧	放電1.8Vまで のエネルギー密度	サイクル性 (回)
1	本発明	a	4.3V	1.0V	2450 mWh	220
2	"	a	4.2	1.0	2310	255
3	"	a	4.1	0.8	2250	200
5	"	a	4.0	0.6	2120	280
4	"	a	"	1.0	"	290
5	"	a	"	1.3	"	285
6	"	a	"	1.5	"	195
7	"	a	3.9	0.9	1990	305
8	"	b	4.2	1.0	2290	260
9	"	b	4.0	1.0	2030	275
10	"	c	4.2	1.0	2210	190
11	"	c	4.0	1.0	1950	245
イ	比較例	a	4.0V	1.8V	2120 mWh	120
ロ	"	b	"	1.8	2030	95
ハ	"	c	"	1.8	1950	115
ニ	"	a	"	1.6	2120	140
ホ	"	a	4.1	0.4	2250	120

【0068】実施例2

実施例1と全く同様にしてシリンダー電池を作成した。
作成した電池について、充電終止電圧3.9～4.3
V、放電終止電圧0.5～1.5Vにて、電流密度2m

A/cm²で充放電サイクル試験を行った。結果を表2
に示した。

【0069】

【表2】

表2

No.		負極 活物質	充電終止 電圧 (V)	放電終止 電圧 (V)	放電1.8Vまで のエネルギー密度	サイクル性 (回)
1	本発明	a	4.3	1.2	2300 mWh	225
2	"	a	4.2	1.0	2320	250
3	"	a	4.1	1.0	2200	235
5	"	a	4.1	0.6	2200	220
4	"	a	4.0	0.6	2140	265
5	"	a	"	1.0	"	310
6	"	a	"	1.5	"	205
7	"	a	3.9	1.0	1975	325
8	"	b	4.2	0.9	2265	240
9	"	b	4.0	1.1	2080	295
10	"	c	4.2	1.0	2210	195
11	"	c	4.0	1.1	2120	230
イ	比較例	a	4.0	1.8	2140 mWh	105
ロ	"	b	"	1.7	"	120
ハ	"	c	"	1.6	"	130
ニ	"	a	"	0.4	"	115
ホ	"	a	4.3	1.9	2300	90

【0070】実施例3

表3に示したように、正極活物質として LiCoO_2 に
変えて、(d) LiNiO_2 、(e) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$
 O_2 、(f) $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2.05}$ 、(g) LiMn_2
 O_4 をそれぞれ用いた以外は実施例1と全く同様にして

シリンダー電池を作成した。作成した電池について、実
施例1と同様にして充放電サイクル試験を行った。結果
を表3に示した。

【0071】

【表3】

表 3

No.		負 極 活物質	正 極 活物質	充電終止 電 圧	充電前の放 電終止電圧	放電容量 1.8Vカット	サイクル性 (回)
1	本発明	a	d	4.2 V	1.0 V	2400 mAh	225
2	"	a	d	4.0	1.3	2150	280
3	"	a	e	4.1	0.9	2020	270
4	"	a	e	3.9	0.6	1850	205
5	"	a	f	4.3	1.5	2320	230
6	"	a	f	4.0	1.1	2050	260
7	"	a	g	4.2	1.0	2100	250
8	"	a	g	4.0	1.4	1900	210
9	"	b	d	4.2	0.8	2350	245
10	"	b	e	4.0	1.1	2100	285
11	"	c	f	4.0	1.2	2000	290
12	"	c	g	3.9	1.0	1950	305
イ	比較例	a	d	4.0 V	1.8 V	2150 mAh	115
ロ	"	a	e	4.1	1.8	2020	100
ハ	"	a	f	4.0	1.7	2050	125
ニ	"	a	g	4.2	0.4	2100	120
ホ	"	b	d	4.2	1.8	2350	95
ヘ	"	b	e	4.0	1.7	2100	135
ト	"	c	f	4.0	1.8	2000	120
チ	"	c	g	3.9	0.4	1950	140

【0072】実施例1～実施例3の本発明と比較例との比較から明らかなように、本発明の、充放電サイクルにおいて0.5～1.5Vまで放電した後に充電を行う充放電方法を用いたものは比較例に比べて充放電サイクル寿命が長いことが示された。

【0073】

【発明の効果】負極活物質が、 Li_xMO_j （但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17～1.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、正極活物質が、 Li_yNO_z （但し、Nは少なくとも一種の遷移金属を表わしかつその遷移金属の少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、yは0.2～1.2の範囲にあり、zは1.4～3の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、充電終止電圧を3.5～4.7Vに設定した非水二次電池で、充放電サイクルにおいて、0.5～1.5Vまで

放電した後に充電を行うことにより、大きな充放電容量、長い充放電サイクル寿命を有する非水二次電池を得ることができる。

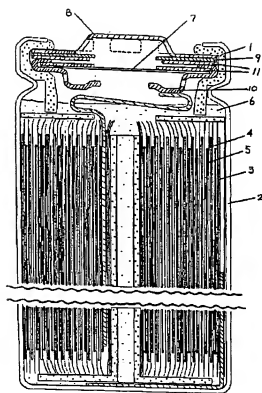
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 ポロプロピレン製絶縁封口体
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 負極シート
- 4 セパレーター
- 5 正極シート
- 6 液体非水電解液
- 7 可撓性薄板の弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 PTC素子
- 10 封口板
- 11 リング

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-228199

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-031005

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 09.02.1999

(72)Inventor : KOJIMA YOSHITSUGU
SUZUKI NOBUAKI
ITO AKIO
MIZUNO JIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive nonaqueous electrolyte solution secondary battery having an excellent cycled characteristic, especially a cycle characteristic at a high temperature.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte solution secondary battery equipped with a positive electrode formed by binding lithium manganese composite oxides with a positive electrode binding agent by using the lithium manganese composite oxides as positive electrode active material, and a negative electrode formed by binding carbon material with a negative electrode binding agent by using the carbon material capable of storing and discharging lithium as a negative electrode active material, is so composed that the lithium manganese composite oxide has a spinel structure and is expressed by the formula, $Li_{1+x}Mn_2-nO_4$ ($x>0$), and that at least either of the positive electrode binding agent and the negative electrode binding agent is composed of a composite binder of a water-soluble polymer and a synthetic rubber-based latex type adhesive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-228199

(P2000-228199A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	Z 5 H 0 0 3
	4/02		B 5 H 0 1 4
	4/58		5 H 0 2 9
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-31005

(22) 出願日 平成11年2月9日 (1999.2.9)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 小島 由雅

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 伸明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁護士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価で、かつ、サイクル特性、特に高温下に
おけるサイクル特性の良好な非水電解液二次電池を提供
する。

【解決手段】 リチウムマンガン複合酸化物を正極活物
質とし、該リチウムマンガン複合酸化物を正極結着剤で
結着させて形成した正極と、リチウムを吸蔵・放出可能
な炭素材料を負極活物質とし、該炭素材料を負極結着剤
で結着させて形成した負極とを備えてなる非水電解液二
次電池を、前記リチウムマンガン複合酸化物は、スピネ
ル構造を有しかつ組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$)
で表されるものであり、前記正極結着剤と前記負極結着
剤との少なくとも一方は、水溶性高分子と合成ゴム系ラ
テックス型接着剤との複合バインダからなることを特徴
とするように構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、該リチウムマンガン複合酸化物を正極結着剤で結着させて形成した正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質とし、該炭素材料を負極結着剤で結着させて形成した負極とを備えてなる非水電解液二次電池であって、

前記リチウムマンガン複合酸化物は、スピネル構造を有しかつ組成式 $Li_{1-x}Mn_xO_4$ ($x > 0$) で表されるものであり、

前記正極結着剤と前記負極結着剤との少なくとも一方は、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記 x の値は、0.1以上0.15以下である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記正極結着剤のみが前記複合バインダからなり、前記正極と前記負極との容量比（前記負極の飽和容量／前記正極の飽和容量）が0.8以上1.0未満となく／または請求項2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・放出現象を利用した非水電解液二次電池、特に、安価でかつサイクル特性の良好な非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が必要とされ、通信機器、情報関連機器の分野では、リチウム二次電池が広く普及するに至っている。また、資源問題、環境問題から、自動車の分野でも電気自動車に対する要望が高まり、安価であってかつ容量が大きく、サイクル特性が良好なリチウム二次電池の開発が急がれている。

【0003】 現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V級の二次電池を構成できるものとして、規則配列層状岩塩構造の $LiCoO_2$ が採用されるに至っている。 $LiCoO_2$ は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】 ところが、コバルトの資源量が少ないため、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用した二次電池では、自動車用電池をにらんだ将来の量産化、大型化に対応しにくく、また価格的にも極めて高価なものにならないを得ない。そこでコバルトに代えて、比較的資源が豊富でありかつ安価なマンガン構成元素として含む、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に採用する試みがされている。

【0005】 リチウムマンガン複合酸化物で最も安定しているのは、組成式 $LiMn_2O_4$ で表されるスピネル構造のものである。このスピネル構造の $LiMn_2O_4$ は、正極活物質として、4V級のリチウム二次電池を構成することができるとの、繰り返される充放電によって容量の劣化が大きく、サイクル特性、特に高温でのサイクル特性に難点があった。

【0006】 スピネル構造 $LiMn_2O_4$ を正極活物質としたリチウム電池のサイクル特性を向上させる試みとして、特開平8-69790号公報等に示すように、 $LiMn_2O_4$ のスピネル結晶のマンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換するものが提案されている。ところが、この技術を用いても、実用的に満足するサイクル特性の二次電池を得ることは困難で、高温下での充放電サイクルに伴う容量劣化は大きいものになっていた。

【0007】 一方、リチウム二次電池の負極は、当初、金属リチウムを用いたものから開発が進められていた。ところが、負極表面でのデンドライの析出から、電池の内部短絡という問題が持ち上がり、現在では、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質として用いるものが主流を成している。炭素材料を用いた負極についても、この負極に起因するサイクル特性の問題が存在し、負極のサイクル特性を向上させることも重要な課題となっていた。

【0008】 炭素材料を負極活物質として用いる負極は、この炭素材料を繋ぎ止めるために結着剤を用いて構成されている。この結着剤の選択によりリチウム二次電池のサイクル特性を向上させる試みとして、特開平4-342966号公報に示すように、カルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエンゴムとの複合バインダを用いるものがある。この技術は、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用した正極と、有機化合物を焼成させた炭素材料を正極活物質とした負極とを備えたリチウム二次電池のサイクル特性を向上するもので、それなりの成果はあった。しかし、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池についての効果は、未知であった。また、この複合バインダを用いた結着剤は、溶剤として水を用いることができるため、従来の主流を成すポリフッ化ビニリデンを結着剤として N -メチル-2-ピロリドン溶剤として用いる負極より、安価に負極が製造できるという利点を有していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 安価でありかつサイクル特性が良好な二次電池への要望が高まる中、本発明者は、正極と負極との組み合わせを模索し、鋭意研究実験の結果、リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とする正極に、負極活物質である炭素材料の結着剤として水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤を用いた負極を組み合わせた二次電池が、上記要望を満たすものであるとの知見を得た。また、本発明者は、この複合バイン

ンダを正極側の結着剤に用いることによって、リチウム二次電池のサイクル特性を改善でき、また、安価なリチウム原子を製造できるといふ見解を得た。

【0010】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、安価で、かつ、サイクル特性、特に高温下におけるサイクル特性の良好な非水電解液二次電池を提供することと課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、リチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質とし、該リチウムマンガン複合酸化物を正極結着剤で結着させて形成した正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活性物質とし、該炭素材料を負極結着剤で結着させて形成した負極とを備える非水電解液二次電池であって、前記リチウムマンガン複合酸化物は、スピネル構造を有しかつ組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるものであり、前記正極結着剤と前記負極結着剤との少なくとも一方は、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダからなることを特徴とする。

【0012】つまり、安価なスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物であって、マンガンを原子サイトをリチウム原子で一部置換することによりサイクル特性を改善させたリチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質に採用し、安価な水を溶剤として使用でき、かつ、正極活性物質、負極活性物質の脱落等に起因する容量劣化を抑制してサイクル特性を向上させた水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤とからなる複合バインダを、結着剤として採用することにより、本発明の非水電解液二次電池は、非常に安価で、かつ、サイクル特性の良好な二次電池となる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、リチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質とした正極と、炭素材料を負極活性物質とした負極とを主要構成要素とし、この正極および負極、この正極および負極との間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を電池ケースに組付けることによって構成することができ。

【0014】正極は、正極活性物質であるリチウムマンガン複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極材料としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。正極活性物質となるリチウムマンガン複合酸化物は、本発明の非水電解液二次電池において特徴部をなし、結晶構造が比較的稳定しているということからスピネル構造のものを用いる。さらにこのスピネル構造のものうち、二次電池を構成した場合にサイクル特性が向上するという理由から、マンガンを原子サイトの一部をリチウム原子で置換した組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O$

($x > 0$) で表されるものを使用する。

【0015】リチウム原子によるマンガサイトの置換効果は、二次電池が満充電の状態でも、正極活性物質中にリチウム原子が残存することから、結晶構造がより安定化するためである。したがって、置換割合（上記組成式中の x の値）が大きいくらいがサイクル特性については良好なものとなる。ところが、リチウムの置換割合が大きすぎると、マンガ原子の価数が上がり3価のマンガ原子数が減るために、充放電可能なリチウム原子数が著しく減少するという理由から、放電容量自体が小さくなるため好ましくない。そこで、放電容量とサイクル特性とが両立するという観点から、置換割合 x は、0.1以上0.15以下とすることが望ましい。

【0016】なお、組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物は、陽イオンを欠損して結晶を構成する場合もあり、これを正極活性物質に用いることも可能である。したがって、本明細書中という $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ は、製造の工程において不可避的に生じる陽イオン欠損状態の結晶構造のもの、つまり、組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4-\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.5$) で表されるものを含むことを意味する。

【0017】マンガサイトをリチウム原子で置換したスピネル構造 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ は、固相反応法、スプレッドライ法（噴霧乾燥法）、溶融浸漬法等によって製造することができる。例えば、固相反応法による場合は、原料として電解二酸化マンガ粉末と炭酸リチウムを混合した後、大気中あるいは酸素中で、800～900℃で焼成し、徐冷する。ここで炭酸リチウムに対する二酸化マンガンのモル比 (MnO_2/Li_2CO_3) を4未満にすることによって、組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物製造することができる。また、スプレッドライ法による場合は、原料塩として水に溶解する硝酸リチウムと硝酸マンガを用いる。これらの塩をイオン交換水に溶解してリチウム塩とマンガ塩を含む混合塩水溶液を作製する。この混合塩水溶液を液滴状に噴霧し、乾燥させた後、大気中あるいは酸素中で、800～900℃で焼成し、徐冷する。ここで硝酸リチウムに対する硝酸マンガンのモル比 ($Mn(NO_3)_2/LiNO_3$) を2未満にすることによって、組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物製造することができる。

【0018】正極を形成する際、活性物質である組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物に混合させる導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。負極は、活性物質にリチウムを吸蔵・放出できる炭素材料の粉状体を用い、この炭素材料に結着剤を混合し、溶剤として水を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属

箔集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。リチウムを吸蔵・放出できる炭素材料には、天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズ小球体等の人造黒鉛、フェノール樹脂、フuran樹脂等の有機化合物形成体、ビッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス類、熱分解炭素等を挙げることができ、これらの1種を単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0019】正極および負極を形成させる際に用いる結着剤は、正極であれば活物質粒子および導電材粒子を、負極であれば活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすものである。本発明の非水電解液二次電池において、結着剤はもう一つの特徴部であり、正極結着剤と負極結着剤との少なくとも一方に水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤とからなる複合バインダを用いる。

【0020】この複合バインダは、正極活物質であるリチウムマンガ複合酸化物粒子または負極活物質である炭素材料粒子の脱落等起因する容量劣化を抑制すること、サイクル特性の向上に有効であるとともに、溶剤として安価な水を用いることができることから、二次電池を安価なものとすることができる。使用することのできる水溶性高分子には、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の合成高分子や、セルロースエーテル系の樹脂が挙げられる。これらの中でもセルロースエーテル系樹脂は、人体に毒性を示すことがなく、生体系に対して無害であるという利点があることから、これを用いるのが望ましい。

【0021】セルロースエーテル系樹脂としては、セルロースエーテルまたはそのナトリウム塩、アンモニウム塩等の塩のいずれか1種以上を用いばよい。セルロースエーテルとしては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、トリエチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、およびオキシエチルセルロース等のグループから選ばれた1種または2種以上を用いることができる。なお、これらの物質の中では比較的安価であるという点を考慮すれば、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を用いるのがより好ましい。

【0022】合成ゴム系ラテックス型接着剤は、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス、変性ポリオルガノシリコン系重合体ラテックス等のいずれか1種以上を用いることができる。中でも、集電体との密着性を考慮すれば、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックスを用いるのがより好ましい。また、耐酸化性および耐還元性が良好であるという点を考慮すれば、変性ポリ

オルガノシリコン系重合体ラテックスを用いるのがより好ましい。

【0023】結着剤となる複合バインダの適正量は、正極側と負極側とは異なる。負極側では、負極活物質となる炭素材料と複合バインダとの合計（負極計）を10.0wt%とした場合に、複合バインダの量を、1wt%以上8wt%以下とするのが望ましい。これは、複合バインダ量が1wt%未満の場合は、結着力が小さく、電池のサイクル特性が悪いものとなってしまからであり、また、8wt%を超える場合は、負極の抵抗が大きくなり、電池容量が大きく低下してしまうからである。なお、適度な増粘効果を有し、通電抵抗が大きくなりという理由から、負極計を10.0wt%とした場合、水溶性高分子の量は、0.3wt%以上4wt%以下とするのが望ましく、また、良好な結着効果を有し、通電抵抗が大きくなりという理由から、合成ゴム系ラテックス型接着剤の量は、0.5wt%以上4wt%以下とするのが望ましい。

【0024】正極側では、正極活物質となるリチウムマンガ複合酸化物と導電材と複合バインダとの合計（正極計）を10.0wt%とした場合に、複合バインダの量を、1wt%以上4wt%以下とするのが望ましい。この理由は、負極側と同様、複合バインダ量が1wt%未満の場合は、結着力が小さく、電池のサイクル特性が悪いものとなってしまからであり、また、4wt%を超える場合は、正極の抵抗が大きくなり、電池容量が大きく低下してしまうからである。なお、負極側と同じ理由から、正極計を10.0wt%とした場合、水溶性高分子の量は、0.3wt%以上1wt%以下とするのが望ましく、また、合成ゴム系ラテックス型接着剤の量は、1wt%以上3wt%以下とするのが望ましい。

【0025】なお、正極結着剤または負極結着剤のいずれか一方にのみ上記複合バインダを使用した場合、他方の結着剤としては、従来から公知となっているポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂等を用いることができる。また、これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、やはり公知となっているN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0026】上記のように構成された正極および負極を用いて構成される非水電解液二次電池であるが、正極と負極との飽和容量比も重要な構成要素となる。非水電解液二次電池の容量は、正極飽和容量と負極飽和容量とのうち、小さい方の容量によって決定される。非水電解液二次電池では、充電に伴い、負極表面への金属リチウムのデンドライトの析出という問題があり、一般には、負極飽和容量が正極飽和容量と同じとなるか若しくはより大きくするように、正極および負極を構成させる。本発明の非水電解液二次電池の場合も、一般的な非水電解液

二次電池に従い、安全性、特に過充電時の安全性を考慮する場合は、負極飽和容量を正極飽和容量以上と、つまり正負極容量比を1.0以上とすればよい。

【0027】ここで、正極飽和容量とは、通常の充放電において可逆的にその正極中から吸蔵・放出できるリチウム量に相当する電気量を意味する。正極単位量あたりの飽和容量は、正極活性物質の種類、正極単位量中の正極活性物質の存在割合等によって決定され、その正極固有の値となる。したがって、正極単位量あたりの飽和容量を求め、実際の電池を構成するための正極量を乗じることによって、その電池の正極飽和容量とすることができる。本発明の非水電解液二次電池においては、実際に電池を構成する正極と同じものを所定量用いて電極を作製し、対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成させ、20℃の温度下、上限電圧4.3V～下限電圧3.5Vの間で、電流密度0.2mA/cm²の定電流で充放電させることによって求めた電気量の値を上記所定量で除して、正極単位量あたりの飽和容量とする。

【0028】また、負極飽和容量とは、正極飽和容量と同様、通常の充放電において可逆的にその負極中に吸蔵・放出できるリチウム量に相当する電気量を意味する。負極単位量あたりの飽和容量は、正極同様、負極活性物質の種類、負極単位量中の負極活性物質の存在割合等によって決定され、その負極固有の値となる。したがって、負極単位量あたりの飽和容量を求め、実際の電池を構成するための負極量を乗じることによって、その電池の負極飽和容量とすることができる。本発明の非水電解液二次電池においては、正極同様、実際に電池を構成する負極と同じものを所定量用いて電極を作製し、対極に金属リチウムを用いた電気化学セルを構成させ、20℃の温度下、上限電圧1.5V～下限電圧0Vの間で、電流密度0.2mA/cm²の定電流で充放電させることによって求めた電気量の値を上記所定量で除して、負極単位量あたりの飽和容量とする。

【0029】上述したように、正極および負極の飽和容量は、活性物質の種類、正極基材および負極基材を塗工して形成される正極合材層および負極合材層の厚さ、合材層における活性物質の存在割合、つまり活性物質、導電材、結着剤の混合比等を変更することによって異なるものとなる。そこで、実際に用いる活性物質を使用して作製した正極および負極の数種類のサンプルについて、上記のように、金属リチウムを対極として電気化学セルを構成させて、このサンプルとなる正極および負極の飽和容量を予め測定することを行い、この測定値から、目的とする正極および負極の合材層の塗工厚、活性物質割合等を決定し、目的とする正負極容量比（負極飽和容量/正極飽和容量）となる二次電池を構成できればよい。

【0030】一般的な非水電解液二次電池の場合、上述したように、負極飽和容量を正極飽和容量以上とする。ところがこの場合、正極において、充放電に伴って吸蔵

・放出されるリチウムの割合は大きく（リチウム利用率が高く）、正極単位量あたりの二次電池の初期容量は大きくなるものの、リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造の崩壊が進行し、サイクル特性を悪化させる原因ともなる。そこでサイクル特性により重点を置いて非水電解液二次電池を構成させる場合には、正極飽和容量を負極飽和容量より大きくするのが望ましい。

【0031】正極飽和容量を負極飽和容量より大きくする場合、正負極容量比（負極飽和容量/正極飽和容量）が0.8以上1.0未満となるように、非水電解液二次電池を構成させるのが望ましい。負極飽和容量を小さくし過ぎて（正極飽和容量を大きくし過ぎて）、正負極容量比が0.8未満になるとかえってサイクル特性が低下する現象が発生するからである。これは、繰り返される充放電に伴い、負極表面に金属リチウムが析出するためと考えられる。なお、後に掲げる本発明の実施例である非水電解液二次電池においては、この適性範囲とされる正負極容量比を0.8以上1.0未満とした場合でも、通常条件の充放電サイクル試験後にデンドライトの析出は認められていない。

【0032】上記のように構成された正極および負極に挟装させるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。非水電解液は、電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものである。リチウム塩は有機溶媒に溶解することによって解離し、リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩としては、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等が挙げられる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のものを併用することもできる。

【0033】リチウム塩を溶解させる有機溶媒には、非プロトン性の有機溶媒を用いる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチラクトン等が、環状エーテル等の例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。

【0034】以上のものを構成要素とする非水電解液二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟ませ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に非水電解液を含浸させ、電池ケースに密閉して二次電池が完成させられる。

【0035】

【実施例】上記実施形態に基づき、実際に、組成式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造リチウム複合酸化物を正極活性物質とし、正極結着剤または負極結着剤に水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを用いた正極および負極とで構成される18650型円筒型二次電池を、実施例として作製した。また、正極活性物質にマンガンサイトを置換していないスピネル構造 $LiMn_2O_4$ を用いた二次電池、および、正極結着剤、負極結着剤の両方に複合バインダを用いていない二次電池を、比較例として作製し、これらの二次電池のサイクル特性について調査した。さらに、正極容量比を変更させて構成した二次電池をも、別の実施例および比較例として作製し、正負極容量比を変更させることの効果をも調査した。

【0036】《実施例1》組成式 $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質とし、負極結着剤に複合バインダを用いた18650型円筒型二次電池である。なお正負極容量比（負極飽和容量/正極飽和容量）は1.0以上となるように構成した。製造した二次電池の構成を、図1に示す。二次電池は、正極10と負極20とをセパレータ30を介して捲回し、円筒ロールド電極体40を形成している。電極体40は電池缶50に挿入され、電池缶50は蓋60を被せられて密閉されている。

【0037】正極10の活性物質として用いた $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$ は、固相反応法に従い、炭酸リチウムと電解二酸化マンガンをその比（ MnO_2/Li_2CO_3 ）で（1.87/0.565）となるように混合した後、酸素気流（ $2L/min$ ）中、 $850^\circ C$ で12時間焼成することによって得た。正極10の作製では、まず、上記 $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$ を活性物質として、この活性物質34重量部に、導電材として天然黒鉛40重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）の粉末をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解した溶液206重量部（うちPVDFは16重量部）を混合し、ペースト状の正極合材を得た。この正極合材は、正極計（活性物質、導電材および結着剤の固形分の合計）を100wt%とした場合に、結着剤であるPVDFの量は4wt%となる。この正極合材を、塗工機を用いて、厚さ20μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の正極10を作製した。シー

ト状の正極10の大きさは、幅54mm、長さ500mmとした。正負極容量比を1.0以上とするため、正極合材層の厚さは、予備的にやっておいた飽和容量測定に基づき、110μm～114μmの間の所定厚とした。なお正極10の端部には集電用リード11を抵抗溶接にて付設した。

【0038】負極20は、活性物質として黒鉛化メソフェーズ小球体（MCMB-6-28：大阪ガスケミカル製：平均粒径6μm）を用いて作製した。まず、このMCMBを、結着剤であるカルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMCNa）とカルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックス（SBR）（JSR製）との混合水溶液中に分散させて、ペースト状の負極合材を得た。負極合材は、CMCNaおよびSBRの固形分（溶剤である水を除く意味）の量を、負極計を100wt%とした場合、それぞれ0.3wt%～4wt%、0.5wt%～4wt%の範囲で変更させて、8種類のものを調製した。なお、負極計とは、活性物質（MCMB）と、結着剤（CMCNaおよびSBR）の固形分との合計をいう。

【0039】次いで、それぞれの負極合材を、塗工機を用いて、厚さ10μmの銅箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の8種類の負極20を作製した。シート状の負極20の大きさは、幅56mm、長さ520mmとした。負極合材層の厚さは、正極同様、正負極容量比を1.0以上とするため、予備的にやっておいた飽和容量測定に基づき、76μm～95μmの間の所定厚とした。なお、負極20の端部には集電用リード21を抵抗溶接にて付設した。

【0040】セパレータ30に、ポリエチレンの微多孔質膜を用い、正極10と負極20とを、これらの間にセパレータ30を挟装させて捲回し、ロールド電極体40とした。電極体40の下面に絶縁体70を装着させ、ステンレス製の電池缶50に収納し、負極集電用リード21を電池缶50に抵抗溶接した。次いで、電極体40の上面にも絶縁体70を装着し、非水電解液を電池缶50の内部に注入して電極体40に含浸させた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1に混合した混合溶媒に、LiPF₆を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。周囲にガスケットが組み込まれ中央に正極端子61が付設されている蓋60を、電池缶50に被せ、電池缶50の上部開口部をカシメることによって密閉し、円筒型二次電池を完成させた。

【0041】なお、CMCNaおよびSBRがそれぞれ0.3wt%および1.5wt%の負極合材を用いて作製した二次電池を実施例1-1とし、以下同様に、0.5wt%および0.5wt%のものを実施例1-2、0.5wt%および1.5wt%のものを実施例1-3、1wt%および1wt%のものを実施例1-4、1

wt %および2 wt %のものを実施例1-5、1 wt %および4 wt %のものを実施例1-6、2 wt %および4 wt %のものを実施例1-7、4 wt %および4 wt %のものを実施例1-8の二次電池とした。

【0042】完成させた上記実施例1-1～実施例1-8の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行い、各二次電池の初期放電容量および容量維持率を求めた。放電サイクル試験の条件は、60℃の環境温度下、1 mA/cm²の定電流で充電終了電圧4.2 Vまで充電を行い、10分間の休止後、1 mA/cm²の定電流で放

電終了電圧3.0 Vまで放電を行って10分間休止させるものを1サイクルとし、100サイクルまで行った。

【0043】実施例1の各二次電池の正負極容量比と、充放電サイクル試験によって求めた正極活性物質単位重量あたりの初期放電容量（1サイクル目の放電容量）、および100サイクル後の容量維持率（100サイクル目の放電容量／初期放電容量×100%）を下記表1に示す。

【0044】

【表1】

正極活性物質：Li_{1.15}Mn_{1.85}O₄

正極結着剤：PVDF

負極結着剤：複合バインダ（CMCNa+SBR）

	正極結着剤量 (wt %)	負極結着剤量 (wt %)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
		CMCNa	SBR			
実施例1-1	4	0.3	1.5	1.29	92.1	75.0
実施例1-2		0.5	0.5	1.44	93.7	76.2
実施例1-3		0.5	1.5	1.29	90.5	75.3
実施例1-4		1	1	1.32	91.5	78.6
実施例1-5		1	2	1.45	92.4	82.4
実施例1-6		1	4	1.24	91.1	80.3
実施例1-7		2	4	1.23	90.9	84.3
実施例1-8		4	4	1.12	90.0	84.0

30

【0045】〈実施例2〉組成式Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質とし、負極結着剤に複合バインダを用い、正負極容量比を1.0以上とした18650型円筒型二次電池である。Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄は、実施例1の場合と同様、炭酸リチウムと電解二酸化マンガンとをモル比(MnO₂/Li₂CO₃)で(1.95/0.525)となるように混合し、固相反応法により合成したものを使用した。正極活性物質となるこのリチウムマンガン複合酸化物を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例1と同じものとなっている。実施

40

例1と同様に、負極結着剤となる複合バインダのCMCNaおよびSBRの量に応じて8種類の二次電池を製作し、それらを実施例2-1～実施例2-8の二次電池とした。

【0046】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活性物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表2に示す。

【0047】

【表2】

正極活物質: $\text{Li}_{1.65}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

正極結着剤: PVDF

負極結着剤: 複合バインダ (CMCNa + SBR)

	正極結着剤量 (wt %)	負極結着剤量 (wt %)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
		CMCNa	SBR			
実施例 2-1	4	0.3	1.5	1.27	103	53.3
実施例 2-2		0.5	0.5	1.57	105	54.6
実施例 2-3		0.5	1.5	1.30	103	55.1
実施例 2-4		1	1	1.39	102	55.8
実施例 2-5		1	2	1.59	99.8	57.8
実施例 2-6		1	4	1.35	99.5	57.5
実施例 2-7		2	4	1.24	98.4	58.3
実施例 2-8		4	4	1.27	97.8	57.9

20

【0048】〈実施例 3〉組成式 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、負極結着剤に複合バインダを用い、正負極容量比を 1.0 以上とした 18650 型円筒型二次電池である。 $\text{Li}_{1.16}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ は、実施例 1 の場合と同様、炭酸リチウムと電解二酸化マンガンとをモル比 ($\text{MnO}_2/\text{Li}_2\text{CO}_3$) で (1.84/0.58) とするように混合し、固相反応法により合成したものを使用した。正極活物質となるこのリチウムマンガン複合酸

化物を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例 1 と同じものとなっている。実施例 1 と同様に、負極結着剤となる複合バインダの CMCNa および SBR の量に応じて 8 種類の二次電池を作製し、それらを実施例 3-1～実施例 3-8 の二次電池とした。

【0049】各二次電池に対して、実施例 1 の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表 3 に示す。

【0050】

【表 3】

正極活物質: $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

正極結着剤: PVDF

負極結着剤: 複合バインダ (CMCNa+SBR)

	正極結着剤量 (wt %)	負極結着剤量 (wt %)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
		CMCNa	SBR			
実施例3-1	4	0.3	1.5	1.34	63.2	81.3
実施例3-2		0.5	0.5	1.48	65.1	81.6
実施例3-3		0.5	1.5	1.26	63.3	82.1
実施例3-4		1	1	1.35	62.6	82.8
実施例3-5		1	2	1.50	58.4	82.8
実施例3-6		1	4	1.43	58.3	83.5
実施例3-7		2	4	1.35	58.2	83.3
実施例3-8		4	4	1.38	58.1	83.9

20

【0051】〈比較例1〉マンガン原子サイトをリチウム原子で置換していない組成式 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、負極結着剤に複合バインダを用い、正負極容量比を1.0以上とした18650型円筒型二次電池である。 LiMn_2O_4 は、固相反応法により合成したものを使用した。正極活物質となるこのリチウムマンガン複合酸化物を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例1と同じものとなっている。実施例1と同様に、負極結着剤となる複合バインダのCMC

NaおよびSBRの量に応じて8種類の二次電池を製作し、それらを比較例1-1～比較例1-8の二次電池とした。

【0052】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表4に示す。

【0053】

【表4】

正極活物質: LiMn_2O_4

正極結着剤: PVDF

負極結着剤: 複合バインダ (CMCNa+SBR)

	正極結着剤量 (wt %)	負極結着剤量 (wt %)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
		CMCNa	SBR			
比較例1-1	4	0.3	1.5	1.41	105	49.9
比較例1-2		0.5	0.5	1.35	106	49.7
比較例1-3		0.5	1.5	1.47	105	50.2
比較例1-4		1	1	1.38	104	51.0
比較例1-5		1	2	1.26	102	51.1
比較例1-6		1	4	1.40	102	51.3
比較例1-7		2	4	1.32	101	51.5
比較例1-8		4	4	1.24	100	51.7

【0054】〈実施例4〉組成式 $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、実施例1～実施例3と異なり、正極結着剤に複合バインダを用いた18650型円筒型二次電池である。なお正負極容量比は1.0以上となるように構成した。正極活物質として用いた $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$ は、実施例1の場合と同様の固相反応法によって合成したものである。

【0055】正極の作製では、まず、上記 $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$ を活物質とし、この活物質34.4重量部に、導電材として天然黒鉛40重量部を混合し、さらに、結着剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)とポリオルガノシリコキサン系重合体ラテックス(SI)(JSR製)とを所定割合で混合させた複合バインダを所定量混合して、ペースト状の正極合材を得た。なお、溶剤には水を用いた。正極合材は、CMCNaおよびSIの混合割合を、正極計(活物質、導電材、CMCNa、SIの固相分の合計)を100wt%とした場合の、それぞれ0.3～1wt%、1.2～2.5wt%の範囲内で変更させて、3種のものを用意した。それぞれの正極合材を、塗工機を用いて、厚さ20 μ mのアルミニウム箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の正極を作製した。なお、実施例1の場合と同様、正負極容量比を1.0以上とするため、正極合材層の厚さは、予備的に行っていた飽和容量測定に基づき、108 μ m～115 μ mの間の所定厚とした。

【0056】負極は、活物質に、実施例1～3と同様のCMCBを用いて作製した。まず、このCMCBに、結

着剤としてPVDFのNMP溶液を混合してペースト状の負極合材を得た。この負極合材においては、結着剤としてのPVDFの混合割合(固相分)は、負極計(MCMBとPVDFとの固相分の合計)を100wt%とした場合の、5wt%とした。次いで、この負極合材を、塗工機を用いて、厚さ10 μ mの銅箔集電体の両面に塗布、乾燥後、プレスして、シート状の負極を作製した。なお、実施例1の場合と同様、正負極容量比を1.0以上とするため、負極合材層の厚さは、予備的に行っていた飽和容量測定に基づき、75 μ m～97 μ mの間の所定厚とした。

【0057】上記正極および負極を用い、実施例1と同様に、円筒型二次電池を作製した。セパレータ、電解液等の二次電池の構成は、実施例1～3と同様のものとした。CMCNaおよびSIがそれぞれ0.3wt%および2.5wt%の正極合材を用いて作製した二次電池を、実施例4-1の二次電池とし、以下同様にして、0.5wt%および2wt%のものを実施例4-2、1wt%および1.2wt%のものを実施例4-3の二次電池とした。

【0058】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表5に示す。

【0059】

【表5】

正極活物質： $Li_{1.13}Mn_{1.87}O_4$
正極結着剤：複合バインダ(CMCNa+SI)
負極結着剤：PVDF

	正極結着剤量 (wt %)		負極結着剤量 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	SI				
実施例4-1	0.3	2.5	5	1.08	88.6	73.1
実施例4-2	0.5	2		1.22	90.8	76.0
実施例4-3	1.0	1.2		1.38	87.1	79.5

【0060】〈実施例5〉組成式 $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、正極結着剤に複合バインダを用い、正負極容量比を1.0以上とした18650型円筒型二次電池である。 $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ は、実施例2の場合と同様の固相反応法により合成したものを使用した。正極活物質となるこのリチウムマンガン複合酸化物を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例4と同じものとなっている。実施例4と同様に、正極結着剤となる複合バインダのCMCNaおよび

SIの量に応じて3種類の二次電池を作製し、それらを実施例5-1～実施例5-3の二次電池とした。

【0061】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表6に示す。

【0062】

【表6】

正極活性物質: $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

正極結着剤: 複合バインダ (CMCNa + Si)

負極結着剤: PVDF

	正極結着剤量 (wt %)		負極結着剤量 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	Si				
実施例 5-1	0.3	2.5	5	1.10	102	56.3
実施例 5-2	0.5	2		1.25	99.8	57.2
実施例 5-3	1	1.2		1.37	98.4	59.7

【0063】〈実施例 6〉組成式 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質とし、正極結着剤に複合バインダを用い、正負極容量比を 1.0 以上とした 18650 型円筒型二次電池である。 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$ は、実施例 3 の場合と同様の固相反応法により合成したものを使用した。正極活性物質となるこのリチウムマンガン複合酸化物を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例 4 と同じものとなっている。実施例 4 と同様に、正極結着剤となる複合バインダの CMCNa および

Si の量に応じて 3 種類の二次電池を作製し、それらを実施例 6-1 ~ 実施例 6-3 の二次電池とした。

【0064】各二次電池に対して、実施例 1 の場合と同様の条件下で充放電サイクル試験を行い、正極活性物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表 7 に示す。

【0065】

【表 7】

正極活性物質: $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$

正極結着剤: 複合バインダ (CMCNa + Si)

負極結着剤: PVDF

	正極結着剤量 (wt %)		負極結着剤量 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	Si				
実施例 6-1	0.3	2.5	5	1.09	62.8	81.0
実施例 6-2	0.5	2		1.20	61.9	81.8
実施例 6-3	1	1.2		1.35	58.4	82.2

【0066】〈比較例 2〉マンガン原子サイトをリチウム原子で置換していない組成式 LiMn_2O_4 で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を正極活性物質とし、正極結着剤に複合バインダを用い、正負極容量比を 1.0 以上とした 18650 型円筒型二次電池である。比較例 1 と同様、 LiMn_2O_4 は、固相反応法により合成したものを使用した。正極活性物質となるこのリチウムマンガン複合酸化物を除いて、正極および負極の作製および電池の構成については、実施例 4 と同じものとなっている。実施例 4 と同様に、正極結着剤となる複合

バインダの CMCNa および Si の量に応じて 3 種類の二次電池を作製し、それらを比較例 2-1 ~ 比較例 2-3 の二次電池とした。

【0067】各二次電池に対して、実施例 1 の場合と同様の条件下で充放電サイクル試験を行い、正極活性物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表 8 に示す。

【0068】

【表 8】

正極活物質: LiMn_2O_4
 正極結着剤: 複合バインダ (CMCNa+Si)
 負極結着剤: PVDF

	正極結着剤量 (wt %)		負極結着剤量 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	Si	PVDF			
比較例2-1	0.3	2.5	5	1.06	103	50.4
比較例2-2	0.5	2		1.24	100	50.8
比較例2-3	1	1.2		1.33	99.0	51.3

【0069】〈比較例3〉実施例1および実施例4と同様、正極活物質に組成式 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物を用いた18650型円筒型二次電池である。実施例1および実施例4と異なるところは、負極結着剤および正極結着剤のいずれにも上記複合バインダを用い、複合バインダに代え両者にPVDFを用いたことにある。正極は、実施例1の正極と同じ構成のものである。負極は、実施例4のものと同様の構成であるが、負極結着剤であるPVDFが5wt%および6wt%となる2つのものを作製した。負極結着剤としてPVDFを5wt%含むものを比較例3-1の

二次電池とし、6wt%含むものを比較例3-2の二次電池とした。なお、本比較例3の二次電池においても正負極容量比が1.0以上となるように、正極合材層および負極合材層の厚さを調整している。

【0070】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表9に示す。

【0071】

【表9】

正極活物質: $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$
 正極結着剤: PVDF
 負極結着剤: PVDF

	正極結着剤量 (wt %) PVDF	負極結着剤量 (wt %) PVDF	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例3-1	4	5	1.18	90.5	69.1
比較例3-2		6	1.23	90.0	68.0

【0072】〈実施例7〉本実施例は、実施例1と同様、正極活物質に組成式 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い、負極結着剤に複合バインダを用いた18650型円筒型二次電池であるが、実施例1の二次電池と異なり、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更させることにより、正負極容量比を、0.8以上1.0未満とした二次電池である。正負極合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例1と同じ構成とした。実施例1と同様、負極結着剤となる複合バインダのCMCNaおよびSBRの負極合材中の配合量を変更させて、8種類

の二次電池を作製し、それらを実施例7-1～比較例7-8の二次電池とした。

【0073】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表10に示す。

【0074】

【表10】

正極活物質: $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

正極結着剤: PVDF

負極結着剤: 複合バインダ (CMCNa+SBR)

	正極結着剤量 (wt %)	負極結着剤量 (wt %)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
		CMCNa	SBR			
	PVDF					
実施例7-1	4	0.3	1.5	0.85	82.3	91.3
実施例7-2		0.5	0.5	0.95	88.3	85.6
実施例7-3		0.5	1.5	0.82	79.4	93.2
実施例7-4		1	1	0.91	82.3	90.8
実施例7-5		1	2	0.95	86.8	88.5
実施例7-6		1	4	0.87	79.8	92.0
実施例7-7		2	4	0.90	82.1	90.3
実施例7-8		4	4	0.88	78.5	92.8

20

【0075】〈比較例4〉本比較例は、実施例1の二次電池に対して、実施例7の場合と同様に、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更することにより、正負極容量比を、0.8未満とした二次電池である。正負極合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例1と同じ構成とした。負極結着剤となる複合バインダのCMCNaおよびSBRの負極合材中の配合量を変更させて、3種類の二次電池を作製した。なお、CMCNaおよびSBRがそれぞれ0.3wt%および1.5wt%の負極合材を用いて作製した二次電池を比較例

4-1とし、以下同様に、0.5wt%および1.5wt%のものを比較例4-2、1wt%および2wt%のものを比較例4-3の二次電池とした。

【0076】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表11に示す。

【0077】

【表11】

正極活物質: $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$

正極結着剤: PVDF

負極結着剤: 複合バインダ (CMCNa+SBR)

	正極結着剤量 (wt %)	負極結着剤量 (wt %)		正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
		CMCNa	SBR			
	PVDF					
比較例4-1	4	0.3	1.5	0.73	78.7	36.1
比較例4-2		0.5	1.5	0.63	76.5	17.7
比較例4-3		1	2	0.70	75.3	33.8

【0078】〈実施例8〉本実施例は、実施例4と同様、正極活物質に組成式 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い、負極結着剤に複合バインダを用いた18650型円筒型二次電池であるが、実施例4の二次電池と異なり、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更することにより、正負極容量比を、0.8以上1.0未満とした二次電池である。正負極合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例4と同じ構成とした。実施例4

と同様、正極結着剤となる複合バインダのCMCNaおよびSBRの正極合材中の配合量を変更させて、3種類の二次電池を作製し、それらを実施例8-1～実施例8-3の二次電池とした。

【0079】各二次電池に対して、実施例1の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下

50

記表 12 に示す。

【0080】

【表 12】

正極活物質: $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$
 正極結着剤: 複合バインダ (CMCNa + Si)
 負極結着剤: PVDF

	正極結着剤量 (wt %)		負極結着剤量 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	Si				
実施例 8-1	0.3	2.5	PVDF 5	0.97	84.5	80.5
実施例 8-2	0.5	2.0		0.90	82.0	81.3
実施例 8-3	1.0	1.2		0.83	80.2	82.3

【0081】〈比較例 5〉本比較例は、実施例 4 の二次電池に対して、実施例 8 の場合と同様に、正極合材層の層厚と負極合材層の層厚との関係を変更させることにより、正負極容量比を、0.8未満とした二次電池である。正負極合材層の層厚の関係を除いて、電池の構成は実施例 4 と同じ構成とした。実施例 4 と同様、正極結着剤となる複合バインダの CMCNa および Si の正極合材中の配合量を変更させて、3 種類の二次電池を作製し、それらを比較例 5-1〜比較例 5-3 の二次電池と

した。

【0082】各二次電池に対して、実施例 1 の場合と同様の条件で充放電サイクル試験を行い、正極活物質あたりの初期放電容量および容量維持率を求めた。各二次電池の正負極容量比、初期放電容量および容量維持率を下記表 13 に示す。

【0083】

【表 13】

正極活物質: $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$
 正極結着剤: 複合バインダ (CMCNa + Si)
 負極結着剤: PVDF

	正極結着剤量 (wt %)		負極結着剤量 (wt %)	正負極容量比	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
	CMCNa	Si				
比較例 5-1	0.3	2.2	PVDF 5	0.75	77.5	42.3
比較例 5-2	0.5	2.0		0.67	73.3	23.8
比較例 5-3	1.0	1.2		0.72	75.0	34.5

【0084】〈実施例、比較例の二次電池のサイクル特性等の評価〉まずリチウムマンガ複合酸化物において、マンガサイトを置換させる効果について評価する。負極結着剤に複合バインダを用いた二次電池について比較してみる。上記表 1〜表 4 から明らかなように、正極活物質にマンガ原子サイトの一部をリチウム原子で置換した組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造リチウムマンガ複合酸化物を用いた実施例 1〜3 のいずれの二次電池も、マンガサイトを置換させていない LiMn_2O_4 を正極活物質に用いた比較例 1 の二次電池に比べ、容量維持率において高い値を示していることが判る。このことから、実施例 1〜3 の二次電池がサイクル特性に優れた二次電池であることが確認できる。なお、充放電サイクル試験は、二次電池が実際に使用される環境の上限と思われる 60℃ という高

い温度の下で行ったものであることから、高温環境下に於けるサイクル特性についても良好なものであることが確認できる。

【0085】また、マンガ原子サイトのリチウム原子による置換割合が大きくなるにつれて、容量維持率が向上するが、これと逆に初期放電容量が減少することが判る。この結果から判断し、初期放電容量と容量維持率とのバランスがとれた二次電池は、リチウムでの置換割合 (組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ における x の値) が、0.1 以上 0.15 以下となる場合であることが確認できる。

【0086】正極結着剤に複合バインダを用いた二次電池についても同じことが言える。上記表 5〜表 8 から明らかなように、正極活物質にマンガ原子サイトの一部をリチウム原子で置換した組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$

4 ($x > 0$) で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用いた実施例4~6のいずれの二次電池も、マンガンサイトを置換させていない LiMn_2O_4 を正極活物質に用いた比較例2の二次電池に比べ、容量維持率において高い値を示していることが判る。また、マンガン原子サイトのリチウム原子による置換割合が大きくなるにつれて、容量維持率が向上し、これと逆に初期放電容量が減少することが判る。このことから、リチウムマンガン複合酸化物におけるマンガンサイトの置換の効果、および置換割合の適性範囲は、上記のものであることがさらに裏付けられる。

【0087】次に、結着剤である複合バインダの配合量について評価する。負極結着剤に複合バインダを用いた実施例1~3および比較例1のいずれの二次電池も、負極結着剤である複合バインダの量が増すにつれて、容量維持率が上昇し、初期放電容量が減少することが判る。したがって、複合バインダの量も、初期放電容量と容量維持率とのバランスを考慮して決定するのが好ましいことが確認できる。なお、正極結着剤に複合バインダを用いた実施例4~6および比較例2の二次電池では、正極結着剤量を大きく変更させていないため、複合バインダの配合量について正確に評価できないが、複合バインダの機能から、同等の結果が得られるものと推定される。

【0088】次に、結着剤として上記複合バインダを使用することの効果について評価する。正極活物質と同じリチウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用いた実施例1、実施例4および比較例3の二次電池を比較してみる。負極結着剤に複合バインダを用いた実施例1の二次電池および正極結着剤に複合バインダを用いた実施例4の二次電池と、負極結着剤および正極結着剤のいずれにも複合バインダを用いていない比較例3の二次電池とでは、表1、表5および表9から明らかにように、負極結着剤あるいは正極結着剤に複合バインダを用いた実施例1および実施例4の二次電池が、比較例3の二次電池よりも、容量維持率について高い値を示している。このことから、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを、負極結着剤あるいは負極結着剤に用いた二次電池は、サイクル特性の良好な二次電池となることが確認できる。なお、上記実施例では、正極結着剤と負極結着剤との両方に複合バインダを用いた二次電池について示していないが、複合バインダを正極結着剤として用いた場合の結果および負極結着剤として用いた場合の結果から、両方に複合バインダを用いた場合は、より良好な結果が示されるものと推定できる。

【0089】最後に、正負極容量比の容量維持率に対する影響について評価する。まず、同じ正極活物質 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い、負極に複合バインダを用いた二次電池であって、正負極容量比を変更させた実施例1、実施例7および比較例4の二次電池を比較する。表1、表10および表11から明らかにように、正負極容量比が0.8以上1.0未満となる実施例7の二次電池は、正負極容量比が1.0以上の実施例1よりも容量維持率が高いことが判り、正負極容量比が0.8未満比較例4の二次電池は、これらに比べ容量維持率がかなり低い値となっていることが判る。同様に、同じ正極活物質 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ を用い、正極に複合バインダを用いた二次電池であって、正負極容量比を変更させた実施例4、実施例8および比較例5の二次電池を比較する。表5、表12および表13から明らかにように、正負極容量比が0.8以上1.0未満となる実施例8の二次電池は、正負極容量比が1.0以上の実施例4よりも容量維持率が高いことが判り、正負極容量比が0.8未満比較例5の二次電池は、これらに比べ容量維持率がかなり低い値となっていることが判る。

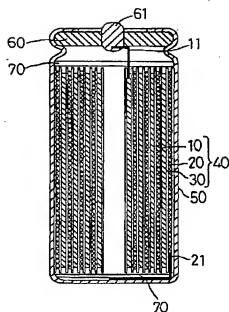
【0090】このことから、本発明の非水電解液二次電池においては、初期放電容量は小さくなるものの、容量維持率を高くするためには、正負極容量比を0.8以上1.0未満とすることが効果を発揮することが確認できる。なお、正負極容量比を0.8未満と小さくし過ぎることで、負極表面への金属リチウムの析出が始まるものと予想され、かえって容量維持率がかなり低くなることを確認できる。

【0091】
【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、正極活物質に、マンガン原子サイトの一部をリチウム原子で置換した組成式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x > 0$) で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用い、かつ、正極結着剤と負極結着剤との少なくともいずれか一方に、水溶性高分子と合成ゴム系ラテックス型接着剤との複合バインダを用いるように構成するものである。このことから、本発明は、電気自動車用の電源等の用途に非水電解液二次電池を用いる場合に、大きく貢献するものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例および比較例の非水電解液二次電池の構成を示す。
【符号の説明】
10：正極 20：負極 30：セパレータ
40：電極体 50：電池缶 60：蓋
70：絶縁体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 明生
愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 水野 二郎
愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 5H003 AA04 AA07 BB05 BB11 BC06
BD00 BD03
5H014 AA02 EED1 EE10 HH00 HH01
5H029 AJ05 AK03 AL06 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ08 EJ11 HJ02
HJ19